

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Bibliographic Information

Polyamines and their use in polyurethane plastic production. Meyborg, Holger; Pedain, Josef; Rasshofer, Werner; Reiff, Helmut; Schwindt, Juergen. (Bayer A.-G., Fed. Rep. Ger.). Ger. Offen. (1981), 32 pp. CODEN: GWXXBX DE 2948419 19810813 Patent written in German. Application: DE 79-2948419 19791201. CAN 95:188090 AN 1981:588090 CAPLUS (Copyright 2004 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

| <u>Patent No.</u> | <u>Kind</u> | <u>Date</u> | <u>Application No.</u> | <u>Date</u> |
|-------------------|-------------|-------------|------------------------|-------------|
| DE 2948419 | A1 | 19810813 | DE 1979-2948419 | 19791201 |
| DE 2948419 | C2 | 19850207 | | |

Priority Application

| | |
|-----------------|----------|
| DE 1979-2948419 | 19791201 |
|-----------------|----------|

Abstract

Polyurethane and/or polyurea prepolymers contg. NCO groups are converted to the corresponding carbamates by treatment with alkali hydroxide soln., treated with excess mineral acid to promote cleavage of CO₂ and form the ammonium salts, and neutralized with base to prep. polyamines which have low vapor pressure and are useful in the prepn. of polyurethanes (e.g., for leather substitutes), as hardeners for epoxy and phenolic resins, etc. Thus, 1100 g prepolymer (5.8% NCO) prepd. from 1 kg polyethylene glycol (mol. wt. 1000) and 348 g 2,4-tolylene diisocyanate was dissolved in 700 mL dioxane, added slowly to 400 mL water contg. 68 g NaOH and 0.5 g K alkylbenzenesulfonate, treated with 268 mL HCl to cleave 80% of the theor. amt. of CO₂, and neutralized with 128 g NaOH to prep. an oily polyamine (NH no. 95.2).

① BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

② Off nl ungsschrift
③ DE 29 48 419 A 1

⑤ Int. Cl. 3:
C 07 C 125/08
C 07 C 127/00
C 08 G 18/32

④ Aktenzeichen: P 29 48 419.3
⑥ Anmeldetag: 1. 12. 79
⑦ Offenlegungstag: 13. 8. 81

Behördeneigentum

DE 29 48 419 A 1

⑧ Anmelder:
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑨ Erfinder:
Meyborg, Dipl.-Chem. Dr., Holger, 5068 Odenthal, DE;
Pedain, Dipl.-Chem. Dr., Josef; Raßhofer, Dipl.-Chem. Dr.,
Werner, 5000 Köln, DE; Reiff, Dipl.-Chem. Dr., Helmut;
Schwindt, Dipl.-Chem. Dr., Jürgen, 5090 Leverkusen, DE

⑩ Verfahren zur Herstellung von Polyaminen und deren Verwendung in einem Verfahren zur Herstellung von Polyurethankunststoffen

DE 29 48 419 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisenden Polyaminen durch Hydrolyse von endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 5
- a) in einem ersten Schritt ein Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisendes NCO-Präpolymer bei einer Temperatur von 0 bis 40°C durch
- 10 Eintragen in eine wäßrige Alkalihydroxidlösung in das entsprechende Carbamat überführt, wobei das Äquivalentverhältnis zwischen Hydroxid und NCO-Gruppen größer als 1,01:1 ist,
- 15 b) das Carbamat in einem zweiten Schritt durch Zusatz einer überschüssigen Menge an Mineralsäure unter Abspaltung von Kohlendioxid in das Ammoniumsalz überführt,
- 20 c) die überschüssige Mineralsäure durch Basenzusatz neutralisiert und
- d) das so erhaltene Polyamin aus dem Reaktionsprodukt auf an sich bekannte Weise abtrennt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als NCO-Präpolymer ein Umsetzungsprodukt aus

- 5 einem zwei oder drei Hydroxylgruppen aufweisenden Polyether mit einem Molekulargewicht von 800 bis 5000 sowie gegebenenfalls einem Polyol mit einem Molekulargewicht zwischen 62 und 400 und einem Polyisocyanat im NCO/OH-Verhältnis von 1,5:1 - 2,8:1 eingesetzt wird.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als NCO-Präpolymer ein Umsetzungsprodukt aus einem Polyol mit einem Molekulargewicht zwischen 62 und 400 und einem Polyisocyanat im NCO/OH-Verhältnis von 1,5:1 - 2,8:1 eingesetzt wird.
- 15 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das NCO-Präpolymer im ersten Verfahrensschritt in Form einer Lösung in einem mit Wasser mischbaren inerten organischen Lösungsmittel eingesetzt wird.
- 20 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im ersten Verfahrensschritt ein Äquivalentverhältnis zwischen Hydroxylionen und NCO-Gruppen von 1,01:1 bis 1,30:1 eingehalten wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Verfahrensschritt so viel Mineralsäure zugesetzt wird, daß der pH-Wert des Reaktionsgemisches unter 6 liegt.

01 10 70

2948419

- 2 -

- 3 -

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß der pH-Wert zwischen 5,5 und 1 liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, daß im ersten Verfahrensschritt 0,1 bis
5 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Teile Reaktionsge-
misch, eines Emulgators zugesetzt werden.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekenn-
zeichnet, daß das Alkalihydroxid in Form einer
5 bis 20 Gew.-%igen Lösung eingesetzt wird.
- 10 10. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls zell-
förmigen Polyurethankunststoffen durch Umsetzung
von
- A) Polyisocyanaten mit
- B) Polyaminen sowie gegebenenfalls
- 15 C) weiteren niedermolekularen und/oder höher-
molekularen Verbindungen mit gegenüber Iso-
cyanaten reaktiven Gruppen, gegebenenfalls
- D) in Anwesenheit an sich bekannter Hilfs- und
Zusatzstoffe,
- 20 dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B die
gemäß Anspruch 1 bis 9 hergestellten Polyamine
eingesetzt werden.

Le A 20 011

130033/0006

01-12-79

2948419

-4-

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen Sft/kl-c

Verfahren zur Herstellung von Polyaminen und deren Ver-
wendung in einem Verfahren zur Herstellung von Polyure-
thankunststoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Ver-
fahren zur Herstellung von Polyaminen, welche Urethan-
und/oder Harnstoffgruppen sowie vorzugsweise auch Ether-
gruppen enthalten, durch alkalische Hydrolyse von end-
ständige Isocyanatgruppen aufweisenden Vorpolymeren.

Es ist bekannt, daß aromatische Isocyanate durch saure
Hydrolyse in primäre Amine überführt werden können. Die
Reaktion verläuft allerdings nur unvollständig, da das
bei der Hydrolyse gebildete Amin mit noch nicht umgesetzt-
tem Isocyanat zum entsprechenden Harnstoff weiter re-
agiert. Diese Folgereaktion läßt sich auch durch Anwen-
dung überschüssiger starker Mineralsäure nicht unter-
drücken.

In der DE-AS 1 270 046 wird ein Verfahren zur Herstel-
lung definierter, Polyalkylenglykolether-Segmente ent-
haltender, primärer aromatischer Amine beschrieben, bei
dem man Umsetzungsprodukte von aromatischen Di- oder

Le A 20 011

130033/0006

01.10.79

- 7 -

2948419

- 5 -

Triisocyanaten mit Polyalkylenglykolethern und/oder Polyalkylenglykolthioethern, vorzugsweise solchen mit Molekulargewichten zwischen 400 und 4000, mit sekundären oder tertiären Carbinolen umgesetzt und anschließend (gegebenenfalls in Gegenwart saurer Katalysatoren) in einem inerten Lösungsmittel einer thermischen Spaltung unterwirft. Nachteilig ist dabei, daß im Verlauf der thermischen Spaltung der Urethane leicht flüchtige Alkene entstehen, die im Gemisch mit Luft explosiv sind, so daß entsprechende Vorsichtsmaßnahmen getroffen werden müssen.

Gegenstand der DE-AS 1 694 152 ist die Herstellung von mindestens zwei endständige Aminogruppen aufweisenden Präpolymeren durch Umsetzung von Hydrazin, Aminophenylethylamin oder anderen Diaminen mit einem NCO-Präpolymer aus einem Polyetherpolyol und Polyisocyanat (NCO: NH-Verhältnis = 1:1,5 - 1:5). Nichtumgesetztes Amin muß dabei in einem weiteren Schritt sorgfältig entfernt werden, da es die Umsetzung mit Polyisocyanaten stark katalysiert, so zu kurzen Verarbeitungszeiten führt und auch selbst als Reaktionspartner auftritt.

Eine andere Synthesemöglichkeit für Urethangruppen aufweisende Polyamine wird in der französischen Patentschrift 1 415 317 beschrieben. Urethangruppenhaltige NCO-Präpolymere werden mit Ameisensäure in die N-Formylderivate überführt, die zu endständigen aromatischen Aminen verseift werden. Auch die Reaktion von NCO-Präpolymeren mit Sulfaminsäure gemäß DE-AS 1 555 907 führt zu Verbindungen mit endständigen Aminogruppen. Des wei-

01.12.79

- 8 -

2948419

- 6 -

teren werden höhermolekulare, aliphatische sekundäre und primäre Aminogruppen aufweisende Voraddukte nach DE-AS 1 215 373 durch Umsetzung höhermolekularer Hydroxylverbindungen mit Ammoniak in Gegenwart von Katalysatoren unter Druck bei hohen Temperaturen erhalten
5 oder gemäß US-PS 3 044 989 durch Umsetzung höhermolekularer Polyhydroxylverbindungen mit Acrylnitril unter anschließender katalytischer Hydrierung. Auch durch Umsetzung von NCO-Präpolymeren mit Hydroxylgruppen aufweisenden Enaminen, Aldiminen oder Ketiminen und anschließende Hydrolyse erhält man gemäß DE-OS 2 546 536 bzw. US-PS 3 865 791 höhermolekulare, endständige Aminogruppen und Urethangruppen aufweisende Verbindungen.

Alle diese Methoden sind jedoch präparativ aufwendig
15 und können nur schwer auf einen großtechnischen Produktionsmaßstab übertragen werden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man ebenfalls definierte, Urethan- und/oder Harnstoffgruppen enthaltende aromatische oder aliphatische primäre Amine erhält, wenn man entsprechende NCO-Präpolymere in
20 überschüssige wäßrige oder wäßrig/alkoholische Alkalilauge eintropft und die entstandenen Alkalicarbamate in überschüssige Mineralsäure einträgt.

Es ist als überraschend anzusehen, daß auf diese Weise
25 ohne störende Nebenreaktionen (z.B. Umsetzung der NCO-Gruppen mit Wasser unter Polyharnstoffbildung) die gewünschten definierten Polyamine erhalten werden.

Le A 20 011

130033/0006

01 10 70

- 4 -

2948419

- 7 -

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisenden Polyaminen durch Hydrolyse von endständige Isocyanatgruppen aufweisenden Verbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man

- 5
- (a) in einem ersten Schritt ein Urethan- und/oder Harnstoffgruppen aufweisendes NCO-Präpolymer, gegebenenfalls gelöst in einem mit Wasser mischbaren inerten organischen Lösungsmittel, bei einer Temperatur von
- 10 ca. 0 bis 40°C, bevorzugt 10 bis 20°C, durch Eintragen in eine wäßrige Alkalihydroxidlösung in das entsprechende Carbamat überführt, wobei das Äquivalentverhältnis zwischen Hydroxid und NCO-Gruppen \geq 1,01:1 ist und vorzugsweise zwischen 1,01:1 und
- 15 1,30:1 liegt,
- (b) das Carbamat in einem zweiten Schritt durch Zusatz einer überschüssigen Menge an Mineralsäure unter Abspaltung von CO₂ partiell oder vollständig in das Ammoniumsalz überführt, wobei vorzugsweise so viel
- 20 Mineralsäure zugesetzt wird, daß der pH-Wert des Reaktionsgemisches unter 6, besonders bevorzugt zwischen 5,5 und 1 liegt,
- (c) die überschüssige Mineralsäure durch Basenzusatz neutralisiert und
- 25 (d) das so erhaltene Polyamin aus dem Reaktionsprodukt auf an sich bekannte Weise abtrennt.

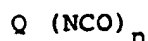
01.10.78

2948419

- 5 -

- 8 -

Das im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte NCO-Präpolymer wird in an sich bekannter Weise durch Umsetzung von hoch- und/oder niedermolekularen, Hydroxy- und/oder Amino- und/oder Thiolgruppen enthaltenden Verbindungen
5 (Molekulargewicht: 60 bis ca. 12 000) mit einem Überschuß an Polyisocyanat hergestellt. Es kommen hierfür im Prinzip beliebige, von hydrolysierbaren Gruppen (abgesehen von den NCO-Gruppen) freie, aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische, aromatische und heterocyclische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in
10 Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



15 in der
n = 2-4, vorzugsweise 2,
und
Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
2-18, vorzugsweise 6-10 C-Atomen,
20 einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest
mit 4-15, vorzugsweise 5-10 C-Atomen,
einen aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit
6-15, vorzugsweise 6-13 C-Atomen,
oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit
25 8-15, vorzugsweise 8 - 13 C-Atomen,
bedeuten, z.B. Ethylen-diisocyanat, 1,4-Tetramethylen-
diisocyanat, 1,6-Hexamethylendiisocyanat, 1,12-Dodecandiisocyanat, Cyclobutan-1,3-diisocyanat,
Cyclohexan-1,3- und -1,4-diisocyanat sowie beliebige
30 Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-tri-

Le A 20 011

130033/0006

01 12 79

2948419

- 6 -

- 9 -

methy1-5-isocyanatomethyl-cyclohexan (DE-Auslegeschrift
1 202 785, US-Patentschrift 3 401 190), 2,4- und 2,6-
Hexahydrotoluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische
dieser Isomeren, Hexahydro-1,3- und/oder -1,4-phenylen-
5 diisocyanat, Perhydro-2,4'- und/oder -4,4'-diphenyl-
methan-diisocyanat, 1,3- und 1,4-Phenylendiisocyanat,
2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Ge-
mische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'-und/oder
-4,4'-diisocyanat, Naphthylen-1,5-diisocyanat in Frage.

10 Ferner kommen beispielsweise erfindungsgemäß in Frage: Tri-
phenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Polyphenyl-polymethylen-
polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Konden-
sation und anschließende Phosgenierung erhalten und z.B.
in den GB-Patentschriften 874 30 und 848 671 beschrieben
15 werden, m- und p-Isocyanatophenylsulfonyl-isocyanate ge-
mäß der US-Patentschrift 3 454 606, perchlorierte Aryl-
polyisocyanate, wie sie z.B. in der DE-Auslegeschrift
1 157 601 (US-Patentschrift 3 277 138) beschrieben
werden, Norbornan-Diisocyanate gemäß US-Patentschrift
20 3 492 330, Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyana-
te, wie sie z.B. in der US-Patentschrift 3 001 973, in
den DE-Patentschriften 1 022 789, 1 222 067 und 1 027 394
sowie in den DE-Offenlegungsschriften 1 929 034 und
2 004 048 beschrieben werden, Urethangruppen aufweisen-
25 de Polyisocyanate, wie sie z.B. in der BE-Patentschrift
752 261 oder in den US-Patentschriften 3 394 164 und
3 644 457 beschrieben werden, acylierte Harnstoffgruppen
aufweisende Polyisocyanate gemäß der DE-Patentschrift

Le A 20 011

130033/0006

- 7 -

- 10 -

1 230 778 sowie durch Telomerisationsreaktionen hergestellte Polyisocyanate, wie sie z.B. in der US-Patentschrift 3 654 196 beschrieben werden.

- Es ist auch möglich, die bei der technischen Isocyanat-herstellung anfallenden, Isocyanatgruppen aufweisenden Destillationsrückstände, gegebenenfalls gelöst in einem oder mehreren der vorgenannten Polyisocyanate, einzusetzen. Ferner ist es möglich, beliebige Mischungen der vorgenannten Polyisocyanate zu verwenden.
- 10 Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenyl-polymethylen-polyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI"),
- 15 sowie Urethangruppen, Isocyanuratgruppen oder Harnstoffgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere solche modifizierten Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.
- 20

- Für die Herstellung des NCO-Präpolymeren werden vorzugsweise Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 400 bis 12 000, insbesondere 800 bis 5000 eingesetzt, welche mindestens 2, vorzugsweise 2 bis 4, insbesondere 2 oder 3, Hydroxyl-, Amino- und/oder Thiolgruppen (bevorzugt Hydroxylgruppen) aufweisen und frei an leicht hydrolysierbaren Gruppen wie z.3. Estergruppen sind. In Frage kommen beispielsweise die in der Polyurethanchemie üblichen
- 25
- 30 Polycarbonate, Polythioether und insbesondere Polyether.

Die erfindungsgemäß in Frage kommenden, mindestens zwei, in der Regel zwei bis acht, vorzugsweise zwei bis drei, Hydroxylgruppen aufweisenden Polyäther sind solche der an sich bekannten Art und werden z.B. durch

5 Polymerisation von Epoxiden wie Äthylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid, Tetrahydrofuran, Styroloxid oder Epichlorhydrin mit sich selbst, z.B. in Gegenwart von Lewis-Katalysatoren wie BF_3 , oder durch Anlagerung dieser Epoxide, vorzugsweise von Äthylenoxid und

10 Propylenoxid, gegebenenfalls im Gemisch oder nacheinander, an Startkomponenten mit reaktionsfähigen Wasserstoffatomen wie Wasser, Alkohole, Ammoniak oder Amine, z.B. Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,3) oder -(1,2), Trimethylolpropan, Glycerin,

15 Sorbit, 4,4'-Dihydroxy-diphenylpropan, Anilin, Äthanolamin oder Äthylendiamin hergestellt. Auch Sucrosepolyäther, wie sie z.B. in den DE-Auslegeschriften 1 176 358 und 1 064 938 beschrieben werden, sowie auf Formit oder Formose gestartete Polyäther

20 (DE-Offenlegungsschriften 2 639 083 bzw. 2 737 951), kommen erfindungsgemäß in Frage. Vielfach sind solche Polyäther bevorzugt, die überwiegend (bis zu 90 Gew.-%, bezogen auf alle vorhandenen OH-Gruppen im Polyäther) primäre OH-Gruppen aufweisen. Auch OH-Gruppen auf-

25 weisende Polybutadiene sind erfindungsgemäß geeignet.

Unter den Polythioäthern seien insbesondere die Kondensationsprodukte von Thiodiglykol mit sich selbst und/oder mit anderen Glykolen, angeführt.

- 9 -

- 12 -

Als Hydroxylgruppen aufweisende Polycarbonate kommen solche der an sich bekannten Art in Betracht, die z.B. durch Umsetzung von Diolen wie Propandiol-(1,3), Butandiol-(1,4) und/oder Hexandiol-(1,6), Diäthylenglykol, Triäthylenglykol, Tetraäthylenglykol oder Thiodiglykol mit Diarylcarbonaten, z.B. Diphenylcarbonat, oder Phosgen hergestellt werden können (DE-Auslegeschriften 1 694 080, 1 915 908 und 2 221 751; DE-Offenlegungsschrift 2 605 024).

- 10 Auch bereits Urethan- oder Harnstoffgruppen enthaltende Polyhydroxylverbindungen sowie gegebenenfalls modifizierte natürliche Polyole sind verwendbar. Auch Anlagerungsprodukte von Alkylenoxiden an Phenol-Formaldehyd-Harze oder auch an Harnstoff-Formaldehydharze sind erfindungs-
15 gemäß einsetzbar.

Die genannten Polyhydroxylverbindungen können vor ihrer Verwendung noch in der verschiedensten Weise modifiziert werden: So läßt sich gemäß DE-Offenlegungsschriften 2 210 839 (US-Patentschrift 3 849 515) und 2 544 195
20 ein Gemisch aus verschiedenen Polyhydroxylverbindungen durch Veretherung in Gegenwart einer starken Säure zu einem höhermolekularen Polyol kondensieren, welches aus über Etherbrücken verbundenen verschiedenen Segmenten aufgebaut ist. Es ist auch möglich, z.B. gemäß DE-Offen-
25 legungsschrift 2 559 372 in die Polyhydroxylverbindungen Amidgruppen einzuführen.

Herstellungsverfahren für höhermolekulare Verbindungen

mit endständigen Aminogruppen oder Hydrazidgruppen werden in der DE-Offenlegungsschrift 1 694 152 (US-Patentschrift 3 625 871) beschrieben.

- Vertreter der genannten erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen sind z.B. in High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes, Chemistry and Technology", verfaßt von Saunders-Frisch, Interscience Publishers, New York, London, Band I, 1962, Seiten 32-42 und Seiten 44-54 und Band II, 1964, Seiten 5-6 und 198-199, sowie im Kunststoff-Handbuch, Band VII, Vieweg-Höchtlen, Carl-Hanser-Verlag, München, 1966, z.B. auf den Seiten 45-71, beschrieben. Selbstverständlich können Mischungen der obengenannten Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 400 - 12 000, z.B. Mischungen von verschiedenen Polyethern, eingesetzt werden.

- Für die Herstellung des im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden NCO-Präpolymeren kommen, gegebenenfalls nur anteilsweise, als Ausgangskomponenten auch Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht von 32 bis 400, vorzugsweise 60 bis 400 in Betracht. Auch in diesen Fall versteht man hierunter Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen und/oder Thiolgruppen, vorzugsweise Hydroxylgruppen und/oder Aminogruppen aufweisende Verbindungen, wie sie als Kettenverlängerungsmittel oder Vernetzungsmittel aus der Polyurethanchemie an sich bekannt sind. Diese Verbindungen weisen in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, gegenüber Isocyanaten reaktionsfähige Wasserstoffatome auf.

- 11 -
- 14 -

Auch in diesem Fall können Mischungen von verschiedenen Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen mit einem Molekulargewicht von 32 bis 400 verwendet werden.

- 5 Als Beispiele für derartige Verbindungen seien genannt:
Äthylenglykol, Propylenglykol-(1,2) und -(1,3),
Butylenglykol-(1,4) und -(2,3), Pentandiol-(1,5),
Hexandiol-(1,6), Octandiol-(1,8), Neopentylglykol,
10 1,4-Bis-hydroxymethyl-cyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, Dibrombutendiol (US-Patentschrift 3 723 392), Glyzerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-(1,2,6),
Trimethyloläthan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Ricinusöl, Diäthylenglykol, Triäthylenglykol,
15 Tetraäthylenglykol, höhere Polyäthylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dipropylenglykol, höhere Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, Dibutylenglykol, höhere Polybutylenglykole mit einem Molekulargewicht bis 400, 4,4'-
20 Dihydroxy-diphenylpropan, Di-hydroxymethyl-hydrochinon, Ethanolamin, Diethanolamin, N-Methyldiethanolamin, Triethanolamin und 3-Aminopropanol.

- Als niedermolekulare Polyole kommen auch die Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen ("Formose")
25 bzw. die hieraus durch Reduktion erhaltenen mehrwertigen Alkohole ("Formit") in Frage, wie sie bei der Selbstkondensation von Formaldehydhydrat in Gegenwart von Metallverbindungen als Katalysator und von zur Endiolbildung befähigten Verbindungen als Co-Katalysa-

- 12 -

- 15 -

tor entstehen (DE-Offenlegungsschriften 2 639 084, 2 714 084, 2 714 104, 2 721 186, 2 738 154 und 2 738 512).

- 5 Erfindungsgemäß geeignete aliphatische Diamine sind beispielsweise Äthylendiamin, 1,4-Tetramethylendiamin, 1,11-Undecamethylendiamin, 1,12-Dodecamethylendiamin sowie deren Gemische, 1-Amino-3,3,5-trimethyl-5-aminomethylcyclohexan ("Isophorondiamin"), 2,4- und 2,6-Hexahydrotoluyldiamin sowie deren Gemische, Perhydro-2,4'- und 4,4'-diaminodiphenylmethan, p-Xylyldiamin, 10 Bis-(3-aminopropyl)-methylanilin, Diamino-perhydroanthrazene (DE-Offenlegungsschrift 2 638 731) und cycloaliphatische Triamine gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 614 244. Auch Hydrazin und substituierte Hydrazine, z.B. Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren 15 Homologe sowie Säuredihydrazide kommen erfindungsgemäß in Betracht, z.B. Carbodihydrazid, Oxalsäuredihydrazid, die Dihydrazide von Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, β -Methyladipinsäure, Sebazinsäure, hydracrylsäure und Terephthalsäure.
- 20 Als Beispiele für aromatische Diamine seien die Ethergruppen aufweisenden Diamine gemäß DE-Offenlegungsschriften 1 770 525 und 1 809 172 (US-Patentschriften 3 654 364 und 3 736 295), gegebenenfalls in 5-Stellung substituierte 2-Halogen-1,3-Phenylendiamine (DE-Offenlegungs- 25 schriften 2 001 772, 2 025 896 und 2 065 869), 3,3'-

- 16 -

- Dichlor-4,4'-diamino-diphenylmethan, Toluylendiamin, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenyldisulfide (DE-Offenlegungsschrift 2 404 976), Diaminodiphenyldithioäther (DE-Offenlegungsschrift 2 509 404), durch
- 5 Alkylthiogruppen substituierte aromatische Diamine (DE-Offenlegungsschrift 2 638 760), Sulfonat- oder Carboxylatgruppen enthaltende aromatische Diamine (DE-Offenlegungsschrift 2 720 166) sowie die
- 10 in der DE-Offenlegungsschrift 2 635 400 aufgeführten hochschmelzenden Diamine genannt. Beispiele für aliphatisch-aromatische Diamine sind die Aminoalkylthioaniline gemäß DE-Offenlegungsschrift 2 734 574.

- Die freie Isocyanatgruppen aufweisenden Präpolymeren werden in an sich bekannter Weise durch Umsetzung der
- 15 Reaktionspartner in der Schmelze oder in Lösung hergestellt. Das Äquivalentverhältnis von NCO-Gruppen zu aktiven Wasserstoffatomen (bevorzugt OH-Gruppen) ist in jedem Fall größer als 1, soll aber in der Regel nicht größer als 10 sein. Selbstverständlich ist es
- 20 möglich, einen noch größeren Überschuß an Polyisocyanat zu verwenden. Das ist aber unnötig, da man das gleiche Ergebnis erreicht, indem man zum Voraddukt (Präpolymer) nachträglich monomeres Polyisocyanat hinzufügt. Die Voraddukte haben je nach den gewähl-
- 25 ten Ausgangskomponenten im allgemeinen ölige bis wachsartige Konsistenz. Beträgt das NCO/OH-Verhältnis mehr als 2, so erhält man im wesentlichen nicht verlängerte Voraddukte, während NCO/OH-Verhältnisse von unter 2 eine Erhöhung des mittleren Molekulargewichts der Voraddukte
- 30 zur Folge haben. Es ist, wie schon erläutert, auch mög-

lich, niedermolekulare Polyole als Kettenverlängerungs-
mittel bei der Herstellung der Präpolymeren anteils-
mäßig neben höhermolekularen Ausgangsverbindungen mit-
zuverwenden; in diesem Fall erhält man ebenfalls höher-
5 molekulare Voraddukte.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden Präpolymere
bevorzugt, die aus höhermolekularen Polyetherglykolen,
gegebenenfalls unter Mitverwendung von Kettenverlänge-
rern der oben beschriebenen Art, und aliphatischen und/
10 oder aromatischen Diisocyanaten im Äquivalentverhältnis
von 1:1,5 bis 1:2,8, insbesondere ca. 1:2, erhalten wor-
den sind.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das Präpolymer zu-
nächst in der Regel in einem mit Wasser mischbaren,
15 inerten Lösungsmittel gelöst. Geeignete Solventien
sind z.B. Dimethoxyethan (DME), Tetrahydrofuran oder
Dioxan. Dabei können auf 100 Teile Lösungsmittel z.B.
1 - 400 Teile des Präpolymeren verwendet werden. Das
Präpolymer wird zweckmäßig unter Rühren langsam (vor-
20 zugsweise binnen 30 bis 120 Minuten) in eine auf ca. 0
bis 40°C temperierte Lösung von Alkalihydroxid in Was-
ser und/oder Alkohol eingetragen, wobei die Alkalikon-
zentration vorzugsweise 1 Gewichtsteil Base auf 5 bis
20 Gewichtsteile Wasser bzw. Alkohol beträgt.

25 Die Alkalihydroxid-Menge wird so bemessen, daß nach
vollständiger Reaktion noch freie Base verbleibt, ein
NCO/OH⁻-Ionen-Verhältnis von 1:1,01 bis 1:1,30 wird

01.12.79

- 15 -

2948419

- 18 -

dabei bevorzugt. Die Restbasenkonzentration darf nicht zu hoch sein, da sonst nach der Bildung des Carbamates im Präpolymer enthaltene Urethangruppierungen gleichfalls hydrolysiert werden. Um die Homogenität der Lösung zu verbessern, wird vorzugsweise ein handelsüblicher Emulgator in Mengen von 0,1 - 1 Gew.-Teil, bevorzugt ca. 0,5 Gew.-Teile (bezogen auf 100 Teile Reaktionsgemisch) zugesetzt.

10 Nach Beendigung der Zugabe des Präpolymeren wird vorzugsweise noch ca. 15 - 180 Minuten bei 0 - 20°C weitergerührt. Danach wird konzentrierte Mineralsäure (z.B. Schwefel- oder Phosphorsäure, bevorzugt HCl) unter starkem Rühren und Kühlen in dem Maße zugegeben, wie es die Heftigkeit der CO₂-Entwicklung zuläßt

15 (ca. 30 Minuten - 2 Stunden). Das Säure/Basen-Äquivalentverhältnis beträgt bevorzugt ca. 1,2:1 bis 2,5:1, insbesondere 1,5:1 bis 2,0:1, so daß das Reaktionsprodukt schwach sauer ist (pH bevorzugt < 6, insbesondere ca. 5,5 bis 1). Auf 100 g eingesetztes NaOH werden somit

25 vorzugsweise 300 - 500 ml konzentrierte (37 %) HCl verwendet. Es wird vorzugsweise noch ca. 10 - 30 Minuten nachgerührt und die überschüssige Mineralsäure durch Basenzusatz (bevorzugt mit Alkalihydroxid) neutralisiert.

Zur weiteren Aufarbeitung kann z.B. wie folgt vorgegangen werden:

- 1) Bilden sich (bei kurzkettigen und hydrophoben Polyaminen) zwei Phasen aus, nämlich eine Diamin/-Dioxan- und eine Dioxan/Salz/Wasser-Phase, so wird die wäßrige Phase mittels eines Scheidetrichters abgetrennt und verworfen oder gegebenenfalls mit Dichlormethan (250 ml CH_2Cl_2 auf 1 l wäßrige Lösung) ausgeschüttelt. Dieser, gegebenenfalls mit dem CH_2Cl_2 -Extrakt aus der wäßrigen Lösung vereinigte Aminphase wird auf Chlor geprüft. Sind lediglich Mengen $< 1\%$ Cl enthalten, wird bei 10-20 Torr das Dioxan (CH_2Cl_2 -Gemisch) abdestilliert.
- Sollte nach der Cl-Bestimmung noch Hydrochlorid enthalten sein, so wird die dioxanische Lösung (auch CH_3OH etc) über einer berechneten Menge basischen Ionenaustauschers (z.B. [®] Lewatit WP 500) vom Salz befreit. So werden Produkte mit einem Salzgehalt $< 1\%$ erhalten. Es ist auch möglich, bei 10-30°C, bevorzugt bei Raumtemperatur, durch Rühren (2-8 h) einer Suspension dieses Ionenaustauschers in der Amin-Lösung den gleichen Effekt zu erzielen. Es kann auch so vorgegangen werden, daß das Dioxan abdestilliert, mit Dichlormethan aufgefüllt und die so erhaltene Polyamin-Lösung durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser (ca. 1 l H_2O auf 5 l CH_2Cl_2 -Lösung) salzfrei gemacht wird.

- 2) Bilden sich keine zwei Phasen, wird wie folgt vorgegangen:

Auf 1 l des Reaktionsgemisches werden 500 ml Dichlormethan gegeben und in einem Scheidetrichter gut geschüttelt. Nach dem Absetzenlassen der beiden Phasen wird die außer dem Polyamin noch Dioxan enthaltende CH_2Cl_2 -Lösung abgetrennt. Dieser Vorgang wird 2-5 mal wiederholt und anschließend die $\text{CH}_2\text{-Cl}_2$ -Phase vereinigt. Durch Abdestillation aller flüchtigen Anteile wird ein lösungsmittelfreies Polyamin erhalten, das, sollte es noch Cl^\ominus enthalten, weiter wie oben aufgearbeitet wird.

Es kann auch so vorgegangen werden, daß die Salzanteile mit Wasser aus dem dioxanischen Reaktionsgemisch extrahiert werden (Scheidetrichter: 1 l Wasser auf 1-5 l Reaktionsgemisch).

Bei zu langsamer Separation der beiden Phasen (Versuch) wird auf eine Dichlormethan- bzw. Wasserzugabe verzichtet und das gesamte Reaktionsgemisch bei 10-20 Torr/40-60°C Badtemperatur von flüchtigen Bestandteilen befreit. Der so erhaltene, noch Alkalisalze enthaltende, ölige Rückstand wird in org. Solventien wie z.B. CH_2Cl_2 , Methanol, Ethanol, Dioxan etc. aufgenommen und durch Filtration (Papierfilter, Drucknutsche) vom ungelösten Salz abgetrennt. Sollte das Polyamin noch Salz enthalten, wird wie oben vorgegangen.

Bei auf bei Raumtemperatur harzartigen NCO-Prepoly-
meren beruhenden Polyaminen kann auch so vorge-
gangen werden, daß der Aminpolyether mit gesättigter
Kochsalzlösung aus der Reaktionsmischung ausge-
fällt wird; das Polyamin wird durch Dekantierung
5 isoliert, im Vakuumtrockenschrank (60-100°C, 2-16 h,
16-18 Torr) getrocknet, wieder in organischen
Solventien (z.B. CH_2Cl_2 , Dioxan, THF, DME, bei
aliphatischen Polyaminen auch Aceton, etc) gelöst,
10 von unlöslichen Salzanteilen abfiltriert und das
Lösungsmittel abdestilliert.

Alle so erhaltenen Polyamine werden bei 0,01 - 0,1
Torr/60-80°C von Spuren flüchtiger Bestandteile
befreit.

15 Die erfindungsgemäß erhaltenen Polyamine werden wegen
ihres niedrigen Dampfdrucks vorzugsweise als Reaktions-
partner für Polyisocyanate bei der Herstellung von gege-
benenfalls zelligen Polyurethankunststoffen eingesetzt,
wobei sie gegebenenfalls auch mit anderen niedermolekula-
20 ren (Molekulargewicht: 32 bis 400) und/oder höhermoleku-
laren (Molekulargewicht: 400 bis ca. 15 000) Verbindun-
gen mit gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen kombi-
niert werden können. Geeignete Ausgangskomponenten für
die Herstellung von Polyurethankunststoffen werden oben
25 im Zusammenhang mit der Präpolymerherstellung bzw. auch
in DE-OS 2 302 564, DE-OS 2 432 764 (US-PS 3 963 679)
sowie in den DE-OSen 2 639 083, 2 512 385, 2 513 815,
2 550 796, 2 550 797, 2 550 833, 2 550 860 und 2 550 862
genannt. Dort finden sich auch Hinweise auf bei der Poly-

01.12.79

2948419

- 19 -

- 22 -

urethanherstellung gegebenenfalls mitzuverwendende Hilfs- und Zusatzstoffe. Die Herstellung von Polyurethanharnstoffen mittels der erfindungsgemäß hergestellten Polyamine ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

- 5 Weitere Verwendungszwecke der erfindungsgemäß hergestellten Polyamine sind z.B. Kupplungskomponenten für Diazofarbstoffe, Härter für Epoxid- und Phenolharze sowie alle anderen an sich bekannten Reaktionen von Aminen wie Amid- oder Imidbildung etc.
- 10 Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Wenn nicht anders vermerkt, sind Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente zu verstehen.

Le A 20 011

130033/0006

Beispiel 1

- 5 a) Zu 1000 g eines linearen Polyethylenglykolethers vom Molekulargewicht 1000 wurden nach sorgfältigem Entwässern 348 g 2,4-Toluylendiisocyanat unter Rühren zugefügt und das Rühren bei 80°C 3 Stunden fortgesetzt. der NCO-Gehalt betrug 5,8 % (93,5 % der Theorie).
- 10 b) Eine Lösung von 1100 g des nach 1 a) hergestellten Präpolymers in 700 ml Dioxan wird bei 15 - 20°C langsam zu einer Lösung von 68 g NaOH und 0,5 g eines handelsüblichen Emulgators (K-Salz einer technischen Alkylbenzolsulfonsäure) in 400 ml Wasser getropft und 15 Minuten bei dieser Temperatur weitergerührt. Danach werden 268 ml konzentrierte
- 15 HCl zugegeben, wobei stürmische Gasentwicklung einsetzt (80 % CO₂ der Theorie). Nachdem mit 128 g NaOH neutralisiert worden ist, wird die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum destilliert. Das resultierende Rohdiamin
- 20 wird in Methylenchlorid gelöst und mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen bei 50°C/15 Torr und dann 50°C/0,01 - 0,2 Torr hinterbleiben 737 g (54,5 % der Theorie) eines dunkelgefärbten, hochviskosen Öles mit einer NH-Zahl von 95,2 (theoretisch: 87).
- 25

Beispiel 2

1000 g eines in 250 ml Dioxan gelösten Präpolymers aus

01.12.79

2948419

- 21 -

- 24 -

4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan und einem linearen Polyether (Molekulargewicht: 4000) aus Ethylenoxid (7,7 % NCO) werden im Verlauf von 90 Minuten bei 10 - 15°C zu einer Lösung von 134 g KOH und 0,5 g des obigen Emulgators in 250 ml Wasser/500 ml Dioxan zugetropft. Die beim anschließenden Säurestellen mit 356 ml konzentrierter HCl entwickelte Gasmenge beträgt 100 % der Theorie an CO₂. Nachdem mit 103 g KOH neutralisiert worden ist, wird die organische Phase abgetrennt und mit 700 ml Methanol verdünnt. Die Lösung wird mittels eines Ionenaustauschers von Salzanteilen gereinigt und anschließend bei 50°C im Vakuum (zuerst 15 Torr, dann 0,01 - 0,2 Torr) vom Solvens befreit. Die NH-Zahl des Produktes (662 g) beträgt 104 (theoretisch 103).

15 Beispiel 3

1640 g eines aus Trimethylhexan-1,6-diol und 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten Präpolymers (15,4 % NCO) werden unter starkem Rühren bei 15 - 17°C zu einer Lösung von 240 g NaOH in 1,2 l Wasser zugetropft und 15 Minuten bei dieser Temperatur nachgerührt. Danach werden 1184 g konzentrierte HCl zugegeben.

Aus der mit 480 g NaOH neutralisierten Lösung wird das Diamin von der wässrigen Phase abgetrennt und Dioxan und restliches Wasser im Vakuum abdestilliert. Das verbliebene Material wird in Methylenchlorid gelöst und über eine Drucknutsche von mitgeschlepptem Kochsalz befreit.

Le A 20 011

130033/0006

Das resultierende Diamin (640 g), eine leicht gefärbte, viskose Flüssigkeit, wird zur weiteren Reinigung, in Methanol/Wasser gelöst, mit 100 ml eines handelsüblichen Ionenaustauschers 5 Stunden verrührt. Es resultiert ein Produkt mit einer Säurezahl von 0,3 und einer NH-Zahl von 218 (theoretisch: 226).

Beispiel 4

200 g eines analog zu Beispiel 1a) aus Dipropylenglykol und 1,6-Diisocyanatohexan hergestellten Präpolymers (16 % NCO) werden in 200 ml Dioxan gelöst und bei 0 - 5°C zu einer Lösung von 40 g NaOH in 250 ml Wasser getropft. Es wird 15 Minuten nachgerührt.

Nach Zugabe von 169 ml konzentrierter HCl entweichen 19,2 l CO₂ aus der Lösung, die danach mit 40 g NaOH in 200 ml Wasser wieder neutralisiert wird. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase einmal mit 200 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt und beide organischen Phasen miteinander vereinigt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Es resultieren 154 g eines viskosen Öls mit einer NH-Zahl von 274 (theoretische NH-Zahl: 237).

Beispiel 5

1182 g eines analog zu Beispiel 1 a) bereiteten Präpolymers aus 1,6-Diisocyanatohexan und einem linearen Propylenglykolpolyether vom Molekulargewicht 1000 werden

- bei 0 - 5°C, in 500 ml Dioxan gelöst, unter starkem Rühren zu einer Lösung von 94,5 g NaOH und 2,5 g des Emulgators aus Beispiel 1 in 500 ml Wasser zugetropft. Beim Ansäuern mit 396 ml 37 %iger HCl werden 52 l CO₂ freigesetzt. Die Reaktionsmischung wird mit 112 g NaOH neutralisiert, 2 mal mit je 200 ml Wasser ausgeschüttelt und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält 800 g eines Öls mit einer NH-Zahl von 82 (theoretisch: 84).
- 10 Beispiel 6
- 1084 g eines aus 1,6-Diisocyanatohexan und einem linearen Polyether aus Propylen- und Ethylenoxid (mittleres Molekulargewicht: 4000, 100 % primäre OH-Gruppen) dargestellten Präpolymers (1,43 % NCO) werden in 800 ml Dioxan gelöst und binnen 2 h bei einer Temperatur von 20°C zu einer Lösung von 16 g NaOH und 0,5 g des Emulgators aus Beispiel 1 in 200 ml Wasser getropft. Die Nachrührzeit beträgt 3 Stunden. Anschließend werden 67 ml 37 %iger HCl zugegeben. Nachdem mit 16 g NaOH neutralisiert wurde, wird der Aminopolyether mit gesättigter Kochsalzlösung ausgefällt, im Vakuumtrockenschrank getrocknet, in Aceton/Ether gelöst, von unlöslichen Begleitmaterialien abfiltriert und das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert.
- 25 Es resultierten 594 g eines Produktes mit einer NH-Zahl von 19 (theoretisch: 19).

Beispiel 7Herstellung einer anionischen Polyurethandispersion

- 5 a) Aus 2000 g (2,0 Mol) eines auf 1,2-Propandiol gestarteten Polypropylenglykols, 1100 g (2,0 Mol) eines auf Bisphenol-A gestarteten Polypropylenglykols, 538 g (3,2 Mol) 1,6-Diisocyanatohexan und 710 g (3,2 Mol) Isophorondiisocyanat wird in der Schmelze bei 100°C ein NCO-Präpolymer hergestellt (NCO-Gehalt: 4,1 %).
- 10 Das Präpolymer wird in 1100 g Aceton gelöst; 679 g dieser Acetonlösung werden mit weiteren 860 ml Aceton verdünnt und auf ca. 40°C erwärmt. Zu dieser Lösung gibt man nur 95,3 g (78 mMol) des erfindungsgemäßen Diamins nach Beispiel 5, gelöst in
- 15 200 ml Aceton, und nach 3 Minuten 41,6 g (102 mMol) N-(β -Sulfonatoethyl)-ethylendiamin (Na-salz) in 50 ml Wasser.
- Nach 7 Minuten wird das Polyurethan bei ca. 45°C durch Einrühren von 990 ml dest. Wasser dispergiert und das Aceton im Wasserstrahlvakuum abgezogen.
- 20 Man erhält eine feinteilige, den Tyndalleffekt aufweisende Polyurethandispersion mit einem Feststoffgehalt von 40 %, einem pH-Wert von 6,7, einem
- 25 Gehalt an Sulfonatgruppen von 1,2 % und einer mittleren Teilchengröße von 110 nm.

5 Die Dispersion trocknet an der Luft zu hochelastischen, zugfesten und glasklaren Filmen mit guter Haftung auf Metall, Holz, Glas und keramischen Materialien. Nach 8 Monaten Lagerung bei Raumtemperatur zeigt die Dispersion keinerlei Anzeichen von Sedimentation.

10 b) Wiederholt man Versuch a), verwendet jedoch statt 95,3 g (78 mMol) nunmehr 119 g (97,4 mMol) des erfindungsgemäßen Polyetheramins nach Beispiel 5, so erhält man bei sonst völlig gleichem Vorgehen eine analoge PUR-Dispersion mit folgenden Daten:

| | | |
|-----------------|---|-------|
| Feststoffgehalt | : | 41 % |
| pH | : | 6,85 |
| Teilchengröße | : | 98 nm |

15 Diese PUR-Dispersion ist etwas feinteiliger und viskoser als die nach a) hergestellte, zeigt ansonsten aber gleiche Eigenschaften.

Beispiel 8

20 Ein NCO-Vorpolymerisat wird durch Umsetzung von 1700 g eines Polyethers aus Adipinsäure, Neopentylglykol und Hexandiol-1,6 (OH-Zahl: 66) mit 348 g 2,4-Diisocyanatoluol hergestellt (3 Stunden bei 80°C) und 80 %ig in Toluol gelöst. NCO-Gehalt: 3,4 % (Komponente I).

25 100 g des Diamins nach Beispiel 2 werden durch Zufügen von MEK auf einen Feststoffgehalt von 80 % eingestellt (Komponente II).

Le A 20 011

130033/0006

Die beiden Komponenten werden mittels einer Zweikomponenten-Spritzpistole vermischt und auf eine Silikonmatrize aufgetragen. Zwecks Erniedrigung der Viskosität werden beide Lösungen in getrennten Vorratsbehältern auf 60°C erwärmt. Über getrennte Zuleitungen werden NCO-Vorpolymerisat und Aminosäurekomponente im vorgegebenen Verhältnis, (248 g Komponente I - 100 g Komponente II), in die Pistole gefördert. Am Austritt der sich hin und her bewegenden Pistole werden die beiden Komponenten durch einen von Preßluft erzeugten Wirbel vermischt. Das Gemisch gelangt auf eine mit Silikonkautschuk belegte Matrize, die eine Oberflächenstruktur entsprechend den Narben von natürlichem Leder aufweist.

Auf der Matrize verfließt die Masse zu einem Film und bindet langsam ab. Innerhalb von 1 bis 3 Minuten wird auf die reagierende Masse das zu beschichtende Substrat (Spaltleder, Textil, Vlies) aufgelegt und angedrückt. Danach wird bei 60 bis 100°C einige Zeit ausgeheizt. Nach etwa 5 bis 10 Minuten, vom Zeitpunkt des Aufsprühens gerechnet, kann das beschichtete Substrat klebfrei von der Matrize abgezogen werden.

Die Prüfung der beschichteten Materialien ergibt ausgezeichnete Eigenschaften. Beschichtetes Spaltleder hat eine dem natürlichen Leder sehr ähnliche Narbung, ist trocken und stapelbar. Es läßt sich gut zu Schuhen verarbeiten. Im Flexometer-Test wird das Material 200 000 x ohne Beschädigung geknickt.

01.12.79

- 27 -

- 30 -

2948419

Der ausgehärtete Elastomerfilm für sich hat folgende Eigenschaften:

Zugfestigkeit : 200 kp/cm²
Weiterreißfestigkeit: 30 kp/cm
5 Bruchdehnung : 600 %

Beispiel 9

a) Vergleichsversuch

10 100 Teile eines Präpolymergemisches (NCO-Gehalt: 3,76 %), hergestellt aus 76,8 Teilen eines bifunktionellen Propylenoxidpolyethers vom mittleren Molekulargewicht 2000 (OH-Zahl: 56), 8,53 Teilen eines trifunktionellen Propylenoxidpolyethers (mittleres Molekulargewicht: 4800; OH-Zahl: 35), 8,0
15 Teilen eines bifunktionellen Propylenoxidpolyethers (mittleres Molekulargewicht: 1000; OH-Zahl: 112) sowie 17,67 Teilen 2,4-Toluyldiisocyanat werden bei 70°C mit 7,24 Teilen Diethyltoluyldiamin innerhalb von 30 Sekunden vermischt (NCO: NH₂ = 1,1:1). Das Gemisch wird in eine vorgeheizte Form
20 gegossen, bleibt 2,5 Minuten gießbar, ist nach 2 Minuten bei 110°C entformbar und wird 24 Stunden bei 110°C getempert.

Folgende mechanische Werte wurden gemessen:

Zugfestigkeit (DIN 53 504) 220 MPa

Le A 20 011

130033/0006

0810111 11.11.1982

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Weiterreißfestigkeit (DIN 53 515) | 18,7 kN/m |
| Bruchdehnung (DIN 53 504) | 630 % |
| Shore-Härte A | 75 |
| Elastizität | 53 % |

- 5 b) 100 Teile des oben beschriebenen Präpolymeren-Gemisches, 15,2 Teile des erfindungsgemäßen Polyamins nach Beispiel 5 und 2,7 Teile Toluylendiisocyanat werden bei 70°C mit 7,32 Teilen Diethyltoluyldiamin innerhalb von 30 Sek. vermischt (NCO:(NH₂+OH)=
- 10 1.1:1). Das Gemisch wird in eine vorgeheizte Form gegeben, bleibt 2 Min. gießbar und kann nach 1.45 Min. bei 110°C entformt werden. Nach einer Temperaturzeit von 24 h bei 110°C werden die unten angegebenen mechanischen Werte gemessen.
- 15 c) Stellt man aus den unter a) genannten Polyolen, dem endständige Aminogruppen aufweisenden Polyether nach Beispiel 5 und der Gesamtmenge an Toluylendiisocyanat nach a) und b) ein Mischpräpolymer her, welches mit Diethyltoluyldiamin vernetzt wird,
- 20 so erhält man ein Elastomer mit sehr ähnlichen Eigenschaften:

| | Versuch b) | Versuch c) |
|-----------------------------------|------------|------------|
| Zugfestigkeit (DIN 53 504) | 22,9 MPa | 22,6 MPa |
| Weiterreißfestigkeit (DIN 53 515) | 32,0 kN/m | 31,6 kN/m |
| Bruchdehnung (DIN 53 504) | 740 % | 721 % |
| Shore-Härte A (DIN 53 505) | 80 | 80 |
| Elastizität (DIN 53 512) | 50 % | 49 % |